

08 APR 2004

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

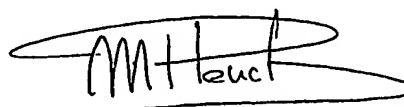
REC'D 30 APR 2004
WIPO PCT

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 JAN. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 190600

8 JAN 2003
Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE 69 INPI LYON

LIEU

0300140

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

PAR L'INPI

08 JAN. 2003

Vos références pour ce dossier

(facultatif) BR 3532 - DF/NP

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

PECHINEY
FENOT Dominique
Immeuble "SIS"
217 Cours Lafayette

69451 LYON CEDEX 06

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de

brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

STRUCTURES ISOLANTES COMPRENANT DES COUCHES EN PARTICULES DE GRAPHITE EXPANSE
COMPRIMEES A DES DENSITES DIFFERENTES, ELEMENTS ISOLANTS THERMIQUES REALISES A PARTIR DE
CES STRUCTURES

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ

OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE

LA DATE DE DÉPÔT D'UNE

DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR

☐ S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Nom ou dénomination sociale

CARBONE LORRAINE COMPOSANTS

Prénoms

Forme juridique

SAS

N° SIREN

Code APE-NAF

Adresse

Rue

41 Rue Jean Jaurès

Code postal et ville

92231

GENNEVILLIERS

Pays

FRANCE

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 09 JAN 2003 <small>conservé à l'INPI</small> LIEU INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0300140		DB 540 W / 190600	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		BR 3532 - DF/NP	
6 MANDATAIRE			
Nom		FENOT	
Prénom		Dominique	
Cabinet ou Société		PECHINEY	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 10945 LC004E	
Adresse	Rue	Immeuble "SIS" - 217 Cours Lafayette	
	Code postal et ville	69451	LYON CEDEX 06
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04 72 83 49 20	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) FENOT Dominique		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI F. FAVRE	

STRUCTURES ISOLANTES COMPRENANT DES COUCHES EN PARTICULES DE GRAPHITE EXPANSE COMPRIMEES A DES DENSITES DIFFERENTES, ELEMENTS ISOLANTS THERMIQUES REALISES A PARTIR DE CES STRUCTURES

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne la fabrication de matériaux carbonés réfractaires pouvant être utilisés comme isolants thermiques à haute température dans des fours fonctionnant à des températures élevées et sous
10 atmosphère non oxydante.

ETAT DE LA TECHNIQUE

- 15 De nombreux équipements fonctionnant à haute température dans des domaines aussi variés que la fabrication de composants électroniques, de fibres optiques, d'aubes de réacteurs, etc. font appel à des isolants à base de carbone sous différentes formes. Les raisons de ce choix sont :
- le caractère réfractaire du carbone, solide jusqu'à 3000°C,
 - 20 - la faible conductivité thermique des matériaux de faible densité réalisés à base de carbone,
 - un coût d'obtention relativement faible,
 - la possibilité d'obtenir du carbone très pur, et par là de limiter les contaminations possibles des éléments travaillés à haute température, aspect
25 essentiel pour les procédés liés à l'industrie de l'électronique.

Les formes les plus courantes des isolants à base de carbone sont :

- des briques à base de poudres de carbone liées entre elles par un liant issu d'une carbonisation d'un liquide riche en matière carbonée (brai, résine
30 phénolique). Ces briques sont très économiques et largement utilisées dans le

domaine de la métallurgie (hauts fourneaux, fours à atmosphère saturée en CO),

- des feutres de fibres de carbone dit souples, fabriqués à partir de fibres de carbone et/ou graphite mises en forme de feutres de faible densité, typiquement $0,1 \text{ g/cm}^3$ (100 kg/m^3),
- des feutres de fibres de carbone dit rigides, fabriqués à partir de fibres de carbone et/ou de graphite, liées entre elles par des liants issus d'une carbonisation d'un liquide riche en matière carbonée, voire par un dépôt de pyrocarbone effectué en phase gazeuse sur une préforme fibreuse à consolider. Ces feutres rigides ont communément des densités comprises entre $0,1 \text{ g/cm}^3$ (100 kg/m^3) et $0,3 \text{ g/cm}^3$ (300 kg/m^3),
- du noir de carbone, contenu dans une enceinte pour former une paroi de poudre compactée entre la zone chaude à isoler et un environnement froid. Les noirs de carbone compactés ont typiquement des densités comprises entre $0,05 \text{ g/cm}^3$ (50 kg/m^3) et $0,2 \text{ g/cm}^3$ (200 kg/m^3),
- enfin une dernière famille de matériaux, décrite en particulier par US 3 404 061, comprend des particules de graphite expansé comprimées en absence de liant carboné pour obtenir des structures solides dont les densités sont typiquement comprises entre 5 et 137 "livre par pied cube", c'est-à-dire entre environ 80 kg/m^3 et 2300 kg/m^3 . Il existe plusieurs moyens pour obtenir des particules de graphite expansé. Ils sont par exemple décrits dans US 3 404 061 (broyage, attaque des espaces entre plans réticulaires hexagonaux par agent oxydant ou halogéné, imprégnation d'eau, mise à une température supérieure à 100°C) ou dans US5582781 (broyage, bain dans l'azote liquide puis choc thermique). Il s'agit en général de graphite naturel expansé (GNE). Lorsque la compression effectuée sur les particules de graphite expansé a permis d'obtenir une densité supérieure à environ $0,4 \text{ g/cm}^3$ (400 kg/m^3), on obtient des bandes de graphite souples, possédant une résistance mécanique .

Chacun des isolants cités plus hauts présente des avantages et des inconvénients qui rendent son utilisation plus ou moins propice en fonction des besoins particuliers de chaque procédé.

5 La présente invention concerne plus particulièrement les structures isolantes à base de particules de graphite expansé comprimées. Ces structures sont peu répandues à ce jour si on les compare aux structures à base de fibres de carbone. Les raisons qui s'opposent à une large diffusion de ces produits, malgré leur propriétés thermiques tout à fait compétitives, sont de plusieurs
10 ordres :

- 1) les structures à base de particules de graphite expansé comprimées sont très fragiles tant que leur densité n'atteint pas des valeurs de l'ordre de $0,2 \text{ g/cm}^3$ (200 kg/m^3) au minimum, seuil en deçà duquel leur fragilité extrême rend leur emploi pratique quasiment impossible.
- 15 2) pour combattre ce problème de fragilité extrême, la réponse la plus naturelle est d'augmenter les densités obtenues après compression, mais on perd alors sur les performances d'isolation.
- 3) les techniques de fabrication de telles structures sont peu productives. Elles suivent en général les étapes suivantes:
20
 - on réalise une poudre de graphite expansé extrêmement peu dense - typiquement $0,003 \text{ g/cm}^3$ (3 kg/m^3) à $0,005 \text{ g/cm}^3$ (5 kg/m^3) - ,
 - on remplit de cette poudre une chambre de compression de géométrie adéquate vis à vis des formes désirées,
 - on comprime la poudre jusqu'à l'obtention d'un solide à la densité
25 voulue.

Le rapport des densités entre poudre de départ et produit fini impose de comprimer un empilement de poudre dont la hauteur est au minimum 40 fois supérieure à l'épaisseur du produit isolant recherché. Ainsi l'obtention d'un produit isolant d'épaisseur 10 mm - standard courant pour les feutres
30 en fibres de carbone - exige le remplissage d'un moule de 400 mm de

hauteur au minimum et une compression lente sur une course de 390 mm au moins. La méthode est donc peu productive et conduit facilement à des défauts de qualité dont l'origine tient aux difficultés de "dégazage" de la poudre pendant la phase de compression et à des hétérogénéités de la matière.

5 4) en plus de leur grande fragilité les structures à base de particules de graphite expansé, qui ont été comprimées avec un faible rapport de compression, ont le défaut de relâcher des particules de graphite mal liées à la masse du matériau. Ceci entraîne une pollution indésirable dans les
10 enceintes à isoler et une telle pollution constitue un handicap particulièrement sévère dans des industries comme celles dédiées à la fabrication de semi-conducteurs où les notions de propreté sont primordiales.

15 Dans le but de proposer des matériaux isolants particulièrement adaptés aux fours à haute température travaillant en atmosphère non-oxydante, certains brevets divulguent l'emploi de feuilles multicouches comprenant au moins une couche souple en matériau à base de particules de graphite expansé comprimées.

20 Ainsi US 4 279 952 décrit une structure composite regroupant deux des formes d'isolants carbonés citées plus haut: une couche en feutre de fibre de carbone souple (densité comprise entre 60 et 100 kg/m³) est reliée à au moins une feuille
25 souple en matériau à base de particules de graphite expansé comprimées de densité comprise entre 600 et 1600 kg/m³. La liaison entre les deux couches est assurée par un liant à base de carbone, par exemple une résine polymérique carbonisable. Toutefois, cette structure composite présente des propriétés isolantes décevantes, eu égard à son coût relativement élevé et le risque de pollution de l'enceinte n'est pas totalement écarté car les feutres souples
30 restent des sources importantes de poussières. En particulier, on constate le

détachement de fibrilles issues des tranches apparentes des feutres, fibrilles qui en raison de leur faibles dimensions, présentent une grande aptitude à l'envolement.

5 Une autre structure est proposée par le brevet US 4 888 242. Dans ce dernier, les couches du multicouche ne sont pas liées intimement entre elles sur toutes leurs surfaces puisque certaines couches - en matériau à base de particules de graphite expansé comprimées - ont été mises en forme de bandes ondulées avant d'être réunies à d'autres couches restées planes: les surfaces de contact
10 entre couches sont faibles, ce qui améliore les propriétés isolantes du multicouche ainsi formé. Toutefois, une telle structure est difficile à réaliser. Pour comporter peu de couches, il faudrait des ondulations de grande amplitude, ce qui d'une part est difficile à produire, d'autre part conduit à une structure fragile vis-à-vis d'efforts de compression exercés perpendiculairement aux
15 surfaces planes. Pratiquement, il faut des ondes de faible amplitude, donc un nombre important de couches ondulées à empiler dans la structure, ce qui implique beaucoup de collages. La structure finalement obtenue a une densité moyenne assez élevée et des propriétés isolantes assez décevantes eu égard au coût élevé de sa fabrication.

20

Enfin, la demande de brevet US-A- 6 413 601 décrit un manchon isolant de four obtenu à partir d'une bande souple en matériau à base de particules de graphite expansé comprimées, ladite bande étant enroulée en spirale sur plusieurs couches. Les couches sont liées entre elles par un matériau de liaison,
25 typiquement une résine phénolique. Pour éviter les problèmes de dégazage de la résine lors de sa carbonisation, on intercale entre deux couches de spires enduites de résine phénolique, une matière décomposable sous l'effet de la chaleur. Typiquement, il s'agit d'une feuille de papier, dont la décomposition va créer des chemins de diffusion à travers lesquels vont s'évacuer les gaz issus
30 de la carbonisation de la résine.

PROBLEME POSE

La demanderesse a cherché à réaliser dans des conditions économiques
5 satisfaisantes une structure isolante qui ne présente pas les inconvénients cités
ci-dessus et qui est destinée à être utilisée dans la réalisation d'éléments isolants
thermiques, notamment les isolants de fours fonctionnant à des températures
élevées et en atmosphère non-oxydante.

10

OBJET DE L'INVENTION

Un premier objet de l'invention est une structure isolante comprenant au moins
une couche flexible à base de particules de graphite expansé comprimées
15 caractérisée en ce que la densité de cette couche est au moins égale à
0,4 g/cm³ (400 kg/m³) et en ce que la dite structure isolante comprend
également une autre couche à base de particules de graphite comprimées
ayant une densité plus faible, typiquement inférieure à 0,4 g/cm³ (400 kg/m³).

20 Les deux couches sont de préférences voisines et liées entre elles par un liant
obtenu par carbonisation d'un agent liant, typiquement un liquide riche en
matière carbonée, une résine phénolique, une résine furfurylique, un brai,
etc.... Ces couches peuvent avoir des surfaces de contact discontinue comme
dans US 4 888 242 mais, de préférence, les deux couches voisines sont liées
25 intimement entre elles sur toute leur surface de contact par le liant carboné.

Par souci de concision, nous appellerons parfois par la suite la première
couche "couche en graphite expansé dense" et la deuxième couche "couche
en graphite expansé sous-dense".

30

La présente invention propose ainsi des structures isolantes réalisées par association de couches à base de particules de graphite expansé comprimées à différentes densités et liées entre elles, solution qui permet d'éviter les écueils mentionnés ci-dessus et même de bénéficier pleinement
5 des excellentes propriétés d'isolation thermique du graphite expansé lorsqu'il est employé à très faible densité.

La structure selon l'invention bénéficie des propriétés complémentaires des deux couches. La couche à base de particules de graphite comprimées ayant
10 une densité plus élevée (la couche en graphite expansé dense) a une bonne résistance mécanique et confère cette propriété à la structure résultante. La couche à base de particules de graphite comprimées ayant une densité plus faible (la couche en graphite expansé sous-dense) est nettement plus fragile que la première mais elle présente de meilleures propriétés isolantes, ce qui
15 confère à la structure résultante une aptitude à être employée dans la réalisation d'éléments isolants tels que des manchons pour fours à haute température. De plus, étant poreuse, elle permet la diffusion des gaz émis lors de la phase de traitement de carbonisation du liant carboné reliant les deux couches, ce qui permet d'éviter la formation de défauts dans ladite couche
20 de liaison.

Le "collage" de deux couches denses entre elles souffre en effet de ces problèmes de dégazage et nécessite l'adoption de solutions particulières telles que celles décrites par le brevet US 6,413,601. Ainsi, l'association d'un matériau
25 peu dense, combiné à un matériau dense, permet aux gaz émis lors de la phase de traitement thermique, issus de la décomposition du matériau de liaison, d'être évacués sans difficulté par diffusion à travers le matériau peu dense qui a conservé une perméabilité aux gaz très élevée. Selon la présente invention, il est donc important de respecter la présence d'une couche en
30 graphite expansé sous-dense à proximité du liant obtenu par carbonisation

La structure selon l'invention présente au moins une alternance de couches voisines dense et sous-dense ayant des propriétés physiques différentes et des épaisseurs différentes; la couche à base de particules de graphite comprimées
5 ayant une densité plus élevée (la couche en graphite expansé dense) peut être aussi mince que possible, mais suffisamment épaisse pour donner à la structure globale la souplesse et la tenue mécanique recherchées. La couche à base de particules de graphite comprimées ayant une densité plus basse (la couche en graphite expansé sous-dense) peut être aussi épaisse que possible
10 pour augmenter le pouvoir isolant global de la structure.

Une structure typique bi-couche selon l'invention comprend les deux couches voisines suivantes:

- a) une couche "épaisse", d'épaisseur toutefois de préférence inférieure à
15 40 mm, typiquement comprise entre 5 et 20 mm, peu dense, en limitant la densité obtenue par compression des particules de graphite à des valeurs faibles: de l'ordre de 0,1 g/cm³ (100 kg/m³) et typiquement dans la fourchette 0,05 g/cm³ (50 kg/m³) à 0,30 g/cm³ (300 kg/m³), ladite couche étant à elle seule impropre à être utilisée comme isolant thermique de four en raison de sa
20 trop grande fragilité.
- b) une couche "mince" d'épaisseur de préférence inférieure à 2 mm, typiquement comprise entre 0,15 et 1,5 mm, dense, avec une densité typiquement dans la fourchette 0,5 à 1,6 g/cm³ (500 à 1600 kg/m³)

25 La structure élémentaire consistant en deux couches voisines en graphite expansé comprimé à des densités différentes et reliées entre elles à l'aide d'un liant carboné peut être utilisée directement pour la confection d'éléments isolants de fours à haute température. On utilisera dans ce cas de préférence la structure orientée de telle sorte que sa face occupée par la couche ne

graphite expansé dense entoure l'enceinte du four en la protégeant d'une possible émission de particules provenant de la couche sous-dense.

Mais on peut également empiler une telle structure élémentaire un certain nombre de fois sur elle-même de façon à obtenir une structure présentant des couches alternées denses et sous-denses, ce qui permet d'obtenir un ensemble isolant cohérent de forte épaisseur. Les épaisseurs élémentaires des couches en graphite expansé denses et sous-denses sont dans ce cas différentes mais leurs épaisseurs cumulées respectives suivent de préférence les valeurs de la structure typique bi-couche fournies précédemment.

Toujours pour éviter une possible pollution par émission de particules provenant de la couche sous-dense peu résistante mécaniquement, l'élément isolant obtenu par empilement de la structure élémentaire selon l'invention présente de plus l'ensemble de ses faces extérieures recouvertes d'une couche en graphite expansé comprimé à une densité supérieure à $0,4 \text{ g/cm}^3$ (400 kg/m^3), de préférence comprise entre $0,5$ et $1,6 \text{ g/cm}^3$ (500 à 1600 kg/m^3).

La structure isolante selon l'invention permet de réaliser des éléments isolants de différentes formes en employant diverses méthodes:

- on réalise une bande épaisse multicouche par laminage / collage / carbonisation de l'agent liant. On réalise de briques élémentaires par découpe dans la bande. On peut également directement découper des formes adaptées à l'application concernée.
- on réalise au moins deux bandes fines bicouches par laminage et collage. On assemble par colaminage deux bandes dont au moins une présente une face occupée par une couche sous-dense et on encolle l'interface à l'aide d'un liant liquide carbonisable. Cette opération est répétée autant de fois que nécessaire pour obtenir une bande multicouche à l'épaisseur voulue. On procède à la carbonisation du liant puis, comme dans

l'exemple précédent, à la découpe de briques élémentaires ou à une découpe à la forme.

- on réalise une bande multicouche par laminage / collage / carbonisation de l'agent liant puis on réalise un manchon cylindrique par enroulement en spirale de ladite bande sur une ou plusieurs couches, après avoir encollé au moins l'une des faces avec un agent liant, de préférence une face occupée par une couche sous-dense. Le manchon cylindrique est obtenu en enroulant en spirales le nombre de couches nécessaire pour obtenir l'épaisseur désirée. La bande est suffisamment souple pour subir sans endommagement la flexion imposée au cours de l'enroulement. Si la couche sous-dense est suffisamment mince, il est possible de faire l'enroulement en spirale avec la couche sous-dense en face externe (à l'extrados), même si celle-ci est peu résistante vis-à-vis des contraintes de traction. On a ainsi pu enrouler, en vue de réaliser un manchon cylindrique de 200 mm de diamètre, la structure bi-couche suivante: couche sous-dense de 5mm d'épaisseur et de densité 0,15 g/cm³ collée sur une couche dense de 0,5 mm d'épaisseur et de densité 1 g/cm³. Si la couche sous-dense est plus épaisse ou encore moins dense, la couche dense, plus résistante vis-à-vis des contraintes de traction engendrées par la flexion lors de l'enroulement, est placée de préférence vers l'extérieur du cylindre (à l'extrados). Quelle que soit la position de la couche sous-dense (à l'intrados ou à l'extrados), il est nécessaire de recouvrir la face cylindrique du manchon cylindrique obtenu qui est occupée par la couche sous-dense avec par exemple une bande souple en graphite expansé comprimé dense, elle-même si nécessaire encollée d'un agent liant. Une fois l'enroulement réalisé et la bande souple dense encollée déposée sur la face occupée par la couche sous-dense, le manchon est traité thermiquement pour carboniser l'agent liant situé entre les couches enroulées. Il s'agit en général d'un traitement thermique sous atmosphère non oxydante à une température au moins égale aux températures que

l'isolant aura à supporter pendant son utilisation (typiquement 800°C, de préférence 1000°C ou au-delà)

- on choisit une bande peu dense mais de densité suffisante et/ou d'épaisseur suffisamment faible pour supporter une mise en forme par cintrage sans endommagement puis on encolle au moins une face, on recouvre celle-ci d'une couche fine dense et on effectue un traitement thermique de carbonisation de l'agent liant.
- pour les formes complexes, on effectue un moulage à la forme voulue avec du graphite expansé que l'on comprime légèrement pour obtenir la qualité sous-dense ayant les propriétés isolantes recherchées puis on encolle la surface de la pièce moulée, on la recouvre d'une couche fine dense et on effectue un traitement thermique de carbonisation de l'agent liant. Dans ce dernier cas, la couche en graphite expansé sous-dense ne présente pas obligatoirement une épaisseur uniforme.

Quel que soit le procédé de réalisation employé, l'élément isolant réalisé en utilisant une structure isolante selon l'invention présente des propriétés originales et attractives. L'exemple 1 illustre un élément isolant obtenu à partir d'une structure selon l'invention et expose les avantages obtenus par rapport aux éléments isolants de l'art antérieur.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication de ladite structure selon l'invention.

On produit d'abord au moins deux constituants à base de particules de graphite comprimées, suivant des arts antérieurs connus, tel que le procédé décrit dans US 3 404 061 (broyage, attaque des espaces entre plans réticulaires hexagonaux par agent oxydant ou halogéné, imprégnation d'eau, mise à une

température supérieure à 100°C) ou celui décrit dans US5582781 (broyage, bain dans l'azote liquide puis choc thermique).

On réalise ainsi au moins une bande "épaisse", d'épaisseur inférieure à 40 mm, typiquement comprise entre 5 et 20 mm, peu dense, en limitant la densité obtenue par compression à des valeurs faibles (de l'ordre de 0,1 g/cm³ (100 kg/m³) et typiquement dans la fourchette 0,05 g/cm³ (50 kg/m³) à 0,30 g/cm³ (300 kg/m³). On réalise d'autre part une bande "mince" d'épaisseur inférieure à 2 mm, typiquement comprise entre 0,15 et 1,5 mm, dense, avec une densité typiquement dans la fourchette 0,5 à 1,6 g/cm³ (500 à 1600 kg/m³).

Ces deux produits peuvent être fabriqués sous la forme d'une bande continue en utilisant les équipements typiques employés pour la production de feuilles de graphite souple (trains de laminoir), par prélèvement soit dans la partie amont des trains de laminoir (utilisés pour la mise en forme de feuilles de graphite souple) pour obtenir la couche "épaisse" sous-dense, soit dans la partie aval desdits trains de laminoir, pour obtenir la couche mince dense. Le procédé est rapide et économique mais ne se prête qu'à la production de bandes continues de largeur fixée (typiquement 1 m ou 1.50 m de large), qu'il faudra ensuite découper pour obtenir des formes complexes s'il en est besoin.

Ces produits peuvent bien entendu être également produits par la technique remplissage de moule/ compression pour obtenir la densité désirée, procédé plus coûteux en terme de temps de cycle et de main d'œuvre, mais plus flexible au regard des formes obtenues.

Les deux couches de natures différentes sont ensuite assemblées au moyen d'un collage pour former des structures "sandwich" qui comprendront une alternance de couche épaisse peu dense / couche mince dense, avec un minimum de deux éléments au moins.

La technique de collage consiste typiquement à enduire la couche épaisse peu dense d'une solution liquide riche en carbone (une résine phénolique, une résine furfurylique, des brais...). Puis on élimine par séchage lent la quasi-
5 totalité des solvants de la solution, si elle en contient. On reporte sur la surface enduite une feuille de couche mince et ensuite on procède à un traitement thermique sous atmosphère non oxydante à une température au moins égale aux températures que l'isolant aura à supporter pendant son utilisation (typiquement 800°C, de préférence 1000°C ou au-delà).

10

Parmi les variantes de réalisation d'un élément chauffant possédant une structure selon l'invention, on trouve la réalisation d'une couche peu dense et mince, consolidée par une couche dense rapportée sur elle: la demanderesse a démontré la possibilité de cintrer avant encollage des bandes épaisses et
15 peu denses pour des épaisseurs de bande allant jusqu'à 25 mm. Après cintrage ces bandes mises en forme d'arc de cercle sont encollées puis on leur applique les couches denses de renfort sur une ou deux faces et l'ensemble est ensuite traité thermiquement tout en étant maintenu dans sa forme cintrée par un dispositif conformateur en graphite enserrant le produit. En sortie de
20 traitement thermique on obtient une structure cintrée, géométriquement stable, présentant la forme d'un arc de cercle. La combinaison de ces arcs de cercle permet de réaliser des ensembles isolants cylindriques circulaires, forme rencontrée sur de nombreux fours fonctionnant sous vide et à des températures élevées.

25

Dans une autre variante, on produit des feuilles multicouches souples de faible épaisseur composées de l'alternance de couches de graphite expansé dense - et de couches de graphite expansé peu dense. Il a été démontré que une de ces feuilles peut être enroulée sur elle même selon une spirale sans avoir
30 recours à la technique du cintrage. L'ensemble est traité thermiquement dans

un montage adapté assurant le maintien de la spirale. En sortie de traitement on obtient une structure cylindrique géométriquement stable constituée d'une feuille continue, qui peut-être utilisée comme isolant circulaire de fours. De préférence, la bande souple utilisée est une bi-couche dense/sous-dense ou
5 une tri couche sous-dense/dense/sous-dense de façon à ce que les gaz émis lors du traitement final de carbonisation de l'agent liant puissent diffuser sans générer de défauts. Pour assurer une bonne tenue mécanique à la structure cylindrique ainsi réalisée et éviter une pollution intempestive du four, on recouvre au moins ses faces interne ("alésage") et externe d'une couche
10 mince en graphite expansé dense.

Exemple.

15 La demanderesse a réalisé une brique élémentaire ayant la structure suivante : une couche peu dense ($0,1 \text{ g/cm}^3$ (100 kg/m^3)) d'épaisseur 10 mm prise en sandwich entre deux couches denses (1 g/cm^3 (1000 kg/m^3)) ayant chacune une épaisseur de 0,5 mm, le tout étant réalisé sous la forme d'une planche de dimension 500 mm x 500 mm x 11 mm.

20

Une bande "épaisse", d'épaisseur 10 mm et peu dense est obtenue en limitant la densité par compression à $0,1 \text{ g/cm}^3$ (100 kg/m^3). Deux bandes "minces", d'épaisseur 0,5 mm et dense sont obtenue en comprimant les particules de graphite expansé jusqu'à obtention d'une densité 1 g/cm^3 (1000 kg/m^3)

25

Ces bandes sont obtenues en utilisant une installation classique de production continue de feuilles de graphite souple, dénommées "Papyex" (marque déposée) et produites par la société Carbone Lorraine Composants. Cette installation classique comporte des trains de laminoirs permettant de réaliser
30 des bandes jusqu'à 1,5 m de largeur. On prélève la bande épaisse dans la partie amont des trains de laminoir et les bandes minces dans la partie aval.

La limitation de l'épaisseur et de la densité visées pour l'élément peu dense permet en effet d'utiliser ces installations classiques qui sont capables de produire des bandes de masses surfaciques typiquement comprises entre 500
5 et 3000 g/m² (dont les épaisseurs vont varier au cours des différentes étapes de laminage), c'est à dire qui sont capables de produire en continu des bandes de densité 0,1 (100 kg/m³) et d'épaisseurs allant jusqu'à 30 mm.

Une telle production continue permet de minimiser les coûts d'obtention de
10 manière très significative par rapport aux procédés de moulage/compression, le rapport de coût par volume d'isolant produit étant d'un facteur 2,5 au minimum en faveur de la solution continue. Enfin il faut citer l'avantage du procédé continu pour la stabilité des propriétés des produits obtenus, nettement plus facile à garantir qu'avec une production par moulage de
15 pièces individuelles.

Une fois ces bandes réalisées et prélevées, on colamine ensuite une bande épaisse prise en sandwich entre deux bandes minces, chaque interface étant préalablement encollée avec une résine phénolique, agent liant liquide
20 carbonisable. L'ensemble est ensuite porté à une température proche de 1000°C, ce qui entraîne carbonisation de l'agent liant. Les briques sont ensuite découpées aux dimensions voulues.

Une telle brique présente les propriétés avantageuses suivantes :

25 1) émission de particules via les faces de la structure : elle est typique des émissions de particules par des feuilles de graphite souple. Les feuilles de graphite expansé comprimé n'émettent pratiquement pas de particules lorsque la densité est supérieure à 1 g/cm³ (feuilles de graphite souple). Elles
30 émettent quelques particules assez grossières lorsque la densité est inférieure à

0,2 g/cm³. Comparativement aux structures comprenant des feutres de fibres de carbone, telles que celle décrite par US 4 279 952, les structures comprenant du graphite expansé comprimé de faible densité ne se présentent pas comme des sources de poussières aussi gênantes, car les
5 particules émises sont en faible nombre et leur grande dimension ne favorise pas leur dispersion: elles "tombent" plus qu'elles ne "volent".

2) résistance mécanique en flexion par rapport à une charge appliquée perpendiculairement aux faces principales: valeur à la rupture de 3 MPa, à
10 comparer à 0,7 MPa pour des structures à base de particules de graphite expansé comprimées à 0,2 g/cm³ (200 kg/m³) et non liées à des couches denses.

3) conductivité thermique à basse température, mesurée par la résistance au
15 passage d'un flux thermique perpendiculaire aux faces principales, avec une face chaude maintenue à 200°C: 0,35 W/m.K, à comparer à 0,6 W/m.K mesurés dans les mêmes conditions sur une structure à base de particules de graphite expansé comprimées à 0,2 g/cm³ (200 kg/m³) (avantage de la faible densité dans le cas de la structure composite)

20

4) faible réactivité chimique du sandwich comparée aux feutres de carbone par exemple, du fait de l'utilisation sur les faces de couche de graphite expansé comprimé dense présentant une très faible perméabilité aux gaz et une très bonne inertie chimique. Ce dernier point démontre l'avantage d'une
25 telle structure par rapport à celle décrite par exemple dans US 4 279 952, où la structure composite contient un feutre de fibres de carbone plus réactif chimiquement que le graphite expansé comprimé.

AVANTAGES

- Les structures isolantes rigides selon l'invention peuvent être produites à partir d'une matière première abondante et bon marché: le graphite naturel
5 complexé - phase qui précède l'expansion qui donne le graphite naturel expansé. Les autres isolants rigides essentiellement à base de fibres de carbone partent d'une matière première nettement plus noble, cinq à dix fois plus coûteuses. En comptant les coûts de mise en forme, il n'est pas exagéré de dire qu'à fonction isolante égale, les isolants suivant l'invention sont environ
10 30% moins chers à produire que les systèmes isolants plus classiques, à part le noir de carbone mais, dans ce dernier cas, d'autres problèmes importants voire rédhibitoires surgissent, notamment des problèmes de propreté.

REVENDEICATIONS

- 1) Structure isolante comprenant au moins une couche flexible à base de particules de graphite expansé comprimées caractérisée en ce que la densité de ladite couche flexible, appelée couche en graphite expansé comprimé dense, est au moins égale à $0,4 \text{ g/cm}^3$ (400 kg/m^3) et en ce que la dite structure isolante comprend également, une autre couche, appelée couche en graphite expansé comprimé sous-dense, à base de particules de graphite comprimées ayant une densité plus faible, typiquement inférieure à $0,4 \text{ g/cm}^3$ (400 kg/m^3).
- 2) Structure isolante selon la revendication 1 dans laquelle ladite couche en graphite expansé comprimé dense a une densité comprise entre $0,5$ et $1,6 \text{ g/cm}^3$ (500 et 1600 kg/m^3) et ladite couche en graphite expansé comprimé sous-dense a une densité comprise entre $0,05$ et $0,3 \text{ g/cm}^3$ (50 et 300 kg/m^3).
- 3) Structure isolante selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle lesdites couches en graphite expansé comprimé, l'une dense, l'autre sous-dense sont voisines et liées entre elles par carbonisation d'un liant carbonisable, typiquement de la résine phénolique, de la résine furfurylique ou un brai.
- 4) Structure isolante selon la revendication 3 dans laquelle les couches voisines en graphite expansé comprimé, l'une dense, l'autre sous-dense, sont liées intimement entre elles sur toute leur surface de contact.
- 5) Structure isolante selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 obtenue par empilage desdites couches voisines dense et sous-dense, présentant une alternance de couches en graphite expansé comprimé dense et de couches en graphite expansé comprimé sous-denses.

- 5 6) Structure isolante selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle ladite ou lesdites couche(s) en graphite expansé comprimé sous-dense a (ont) une épaisseur (cumulée) inférieure à 40 mm, typiquement comprise entre 5 et 20 mm.
- 10 7) Structure isolante selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle ladite ou lesdites couche(s) en graphite expansé comprimé dense a (ont) une épaisseur (cumulée) inférieure à 2 mm, typiquement comprise entre 0,5 et 1,5 mm.
- 15 8) Élément isolant destiné à équiper les fours fonctionnant en atmosphère non-oxydante et à des températures supérieures à 800°C caractérisé en ce qu'il comporte une structure isolante selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 20 9) Élément isolant selon la revendication 8 caractérisé en ce que sa surface apparente est recouverte d'une couche en graphite expansé comprimé dense, de densité supérieure à 0,4 g/cm³ (400 kg/m³), typiquement comprise entre 0,5 et 1,6 g/cm³ (500 et 1600 kg/m³).
- 10) Procédé de fabrication d'une structure isolante selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:
- 25 a) On réalise ainsi au moins une bande "épaisse" sous-dense, d'épaisseur inférieure à 40 mm, typiquement comprise entre 5 et 20 mm, en limitant la densité obtenue par compression à des valeurs faibles (de l'ordre de 0,1 g/cm³ (100 kg/m³) et typiquement dans la fourchette 0,05 g/cm³ (50 kg/m³) à 0,30 g/cm³ (300 kg/m³).

b) On réalise d'autre part une bande "mince" dense d'épaisseur inférieure à 2 mm, typiquement comprise entre 0,15 et 1,5 mm, avec une densité typiquement dans la fourchette 0,5 à 1,6 g/cm³ (500 à 1600 kg/m³).

c) Les deux bandes sont ensuite accolées de façon à former des structures "sandwich" qui comprendront une alternance de couche épaisse sous-dense / couche mince dense, avec un minimum de deux éléments et l'assemblage des bandes est réalisé de la façon suivante:

c1) on enduit ladite bande épaisse sous-dense d'une solution liquide riche en carbone (une résine phénolique, une résine furfurylique, des brais...).

c2) puis on élimine par séchage lent la quasi-totalité des solvants de la solution, si elle en contient.

c3) On reporte sur la surface enduite ladite bande mince dense

c4) et ensuite on procède à un traitement thermique sous atmosphère non oxydante à une température au moins égale à 800°C.

11) Procédé de fabrication selon la revendication 10 modifié en ce que deux bandes minces denses sont réalisées à l'étape b) et en ce qu'une bande épaisse sous-dense est prise en sandwich entre lesdites deux bandes minces à l'étape c).

12) Procédé de fabrication selon la revendication 10 modifié en ce que deux bandes épaisses sous-denses sont réalisées à l'étape b) et en ce qu'une bande mince dense est prise en sandwich entre lesdites deux bandes épaisses sous-denses à l'étape c).

13) Procédé de fabrication d'une brique d'élément isolant caractérisé en ce qu'on réalise une structure isolante selon le procédé de la revendications 11 et en ce qu'on découpe ensuite les structures ainsi réalisées aux dimensions voulues.

14) Procédé de fabrication d'un élément isolant selon la revendication 8 ou 9 caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:

- a) on réalise une structure isolante selon le procédé de la revendication 10, ladite structure étant suffisamment souple pour pouvoir être ensuite enroulée en spirale sur un support cylindrique;
- b) avant enroulement, on enduit la couche épaisse sous-dense de la structure d'une solution liquide riche en carbone (typiquement, une résine phénolique, une résine furfurylique, des brais...) puis on élimine par séchage lent la quasi-totalité des solvants de la solution, si elle en contient.
- c) on enroule la structure ainsi obtenue en spirale sur plusieurs couches de façon à obtenir un manchon cylindrique ayant l'épaisseur désirée;
- d) on recouvre la face cylindrique dudit manchon cylindrique qui est occupée par la couche sous-dense avec une bande souple en graphite expansé comprimé dense;
- e) on procède à un traitement thermique sous atmosphère non oxydante à une température au moins égale aux températures que l'isolant aura à supporter pendant son utilisation (typiquement 800°C, de préférence 1000°C ou au-delà)

20

15) Procédé de fabrication d'un élément isolant destiné à équiper les fours fonctionnant en atmosphère non-oxydante et à des températures supérieures à 800°C, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:

- a) on réalise une couche sous-dense ayant une épaisseur inférieure à 25 mm
- b) on cintré ladite bande pour la mettre en forme de portion de cylindre
- c) après cintrage, la bande est encollée
- d) on applique une couche dense de renfort sur une ou deux des faces de la bande cintrée
- e) l'ensemble est ensuite traité thermiquement tout en étant maintenu dans sa forme cintrée par un dispositif conformateur en graphite enserrant le produit.

30

- 14) Procédé de fabrication d'un élément isolant selon la revendication 8 ou 9 caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:
- a) on réalise une structure isolante selon le procédé de la revendication 10, ladite structure étant suffisamment souple pour pouvoir être ensuite enroulée en spirale sur un support cylindrique;
 - b) avant enroulement, on enduit la couche épaisse sous-dense de la structure d'une solution liquide riche en carbone (typiquement, une résine phénolique, une résine furfurylique, des brais...) puis on élimine par séchage lent la quasi-totalité des solvants de la solution, si elle en contient.
 - c) on enroule la structure ainsi obtenue en spirale sur plusieurs couches de façon à obtenir un manchon cylindrique ayant l'épaisseur désirée;
 - d) on recouvre la face cylindrique dudit manchon cylindrique qui est occupée par la couche sous-dense avec une bande souple en graphite expansé comprimé dense;
 - e) on procède à un traitement thermique sous atmosphère non oxydante à une température au moins égale aux températures que l'isolant aura à supporter pendant son utilisation (typiquement 800°C, de préférence 1000°C ou au-delà)
- 15) Procédé de fabrication d'un élément isolant destiné à équiper les fours fonctionnant en atmosphère non-oxydante et à des températures supérieures à 800°C, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:.
- a) on réalise une couche en graphite expansé comprimé sous-dense, de densité inférieure à 0,4 g/cm³ et ayant une épaisseur inférieure à 25 mm;
 - b) on cintré ladite bande pour la mettre en forme de portion de cylindre
 - c) après cintrage, la bande est encollée
 - d) on applique une couche de renfort en graphite expansé comprimé dense, de densité supérieure à 0,4 g/cm³, sur une ou deux des faces de la bande cintrée
 - e) l'ensemble est ensuite traité thermiquement tout en étant maintenu dans sa forme cintrée par un dispositif conformateur en graphite enserrant le produit.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI




N° 11 235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BR 3532 - DF/NP	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 00140	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) STRUCTURES ISOLANTES COMPRENANT DES COUCHES EN PARTICULES DE GRAPHITE EXPANSE COMPRIMEES A DES DENSITES DIFFERENTES, ELEMENTS ISOLANTS THERMIQUES REALISES A PARTIR DE CES STRUCTURES			
LE(S) DEMANDEUR(S) : PECHINEY Dominique FENOT Immeuble "SIS" 217 Cours Lafayette 69451 LYON CEDEX 06			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		POTIER	
Prénoms		Alexandre	
Adresse	Rue	92 Rue Laugier	
	Code postal et ville	75017	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BERGER	
Prénoms		Dominique	
Adresse	Rue	14 Allée Claude Monet	
	Code postal et ville	95370	MONTIGNY les CORMEILLES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BOMMIER	
Prénoms		Christophe	
Adresse	Rue	17 Oxbow Lane - Basking Ridge	
	Code postal et ville	07920	NEW JERSEY (ETATS UNIS)
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 13 JANVIER 2003 Dominique FENOT			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2. .
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BR 3532 - DF/NP	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 00140	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) STRUCTURES ISOLANTES COMPRENANT DES COUCHES EN PARTICULES DE GRAPHITE EXPANSE COMPRIMEES A DES DENSITES DIFFERENTES, ELEMENTS ISOLANTS THERMIQUES REALISES A PARTIR DE CES STRUCTURES			
LE(S) DEMANDEUR(S) : PECHINEY Dominique FENOT Immeuble "SIS" 217 Cours Lafayette 69451 LYON CEDEX 06			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		RAYMOND	
Prénoms		Olivier	
Adresse	Rue	6 Bis Rue Léon Hutin	
	Code postal et ville	93220	GAGNY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		De WASCH	
Prénoms		Jérôme	
Adresse	Rue	33 Rue Jean Jaurès	
	Code postal et ville	92230	GENNEVILLIERS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 13 JANVIER 2003 Dominique FENOT			

PCT/EP2004/001017

